

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

04009807 A

(43) Date of publication of application: 14.01.92

(51) Int. CI

G02B 6/12 C08G 73/10

(21) Application number: 02110500

(71) Applicant:

NIPPON TELEGR & TELEPH

CORP <NTT>

(22) Date of filing: 27.04.90

(72) Inventor:

MATSUURA TORU

ICHINO TOSHIHIRO NISHI SHIRO

YAMAMOTO FUMIO

ANDO SHINJI

SASAKI SHIGEKUNI

(54) POLYIMIDE OPTICAL WAVEGUIDE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the low-loss optical waveguide which allows the free control of a refractive index difference and easy production and has good heat resistance by forming polyimide of specific diamine or the polyimide from diamine contg. this diamine or a mixture composed thereof.

CONSTITUTION: The polyimide of the polyimide optical waveguide is formed of the diamine expressed by formula I or the polyimide from the diamine contg. this diamine and the mixture composed thereof. The polyimide having the highest heat resistance among plastics is used for either the core layer or clad layer of the optical waveguide or both thereof. The free control of the refractive index difference which is not obtainable with the conventional quartz-based optical waveguides and plastic optical waveguides is possible in this way. The low-loss optical waveguide which allows the easy production and has the good heat resistance is thus obtd.

Japanese Publication for Unexamined Patent Application No. 9807/1992 (Tokukaihei 4-9807)

A. Relevance of the Above-identified Document

This document has relevance to <u>claims 1, 19, 20,</u> and 33 to 40 of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

[CLAIMS]

[CLAIM]

A polyimide organic waveguide containing polyimide which is obtained from tetracarboxylic dianhydride and diamine, wherein said polyimide is produced from a diamine as represented by General Formula I,

[General Formula I]

or a diamine including the diamine of General Formula

I, or a mixture of these diamines.

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS]

The following will describe a method of manufacturing an organic waveguide of a ridge type referring to Fig. 1. Fig. 1 shows one example of a manufacturing method of a ridge-type organic waveguide

in accordance with the present invention, in which indicated by 1 is a substrate, 2 is a lower clad layer, 3 is a core layer, 4 is an aluminium layer, and 5 is a resist layer. On the substrate 1 made of, for example, silicon is applied a predetermined thickness polyamic acid to be the polyimide of the present invention so as to obtain the lower clad layer 2 by baking. Then, on the lower clad layer 2 is applied a predetermined thickness of polyamic acid to be the polyimide of the present invention having a larger refractive index than that of the lower clad section 2 so as to obtain the core layer 3 by baking. Thereafter, the aluminium layer 4 is applied by vapor deposition, followed by resist application, pre-bake, exposure, development, and after-bake so as to obtain the resist layer 5 which has been patterned. After removing the aluminium layer 4 by wet etching, the polyimide is removed by dry etching. Finally, remaining aluminium layer 4 is removed by wet etching to obtain the organic waveguide. In this manner, the organic waveguide of a ridge type in which the lower clad layer and core layer are made of the polyimide of the present invention and in which the upper clad layer is an air layer obtained.

⑩日本国特許庁(JP)

① 特許出頭公開

平4-9807 四公開特許公報(A)

@Int. Cl. 3

織別記号

庁内整理番号

❸公開 平成4年(1992)1月14日

G 02 B 6/12 C 08 G 73/10

NTF

7036-2K 8830-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

ポリイミド系光導波路 69発明の名称

> 和特 頭 平2-110500

> > 弘

es

頤 平2(1990)4月27日 20出

@発 明 松 浦

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

敏

史

会社内 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

会社内

市 西

野

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

会社内 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式

二三男 畔 個発

会社内

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

日本電信電話株式会社 の出 願 人

外2名

弁理士 中 本 **仰代 理 人**

最終頁に続く

明

1. 発明の名称

個発 明

個発

ポリイミド系光導波路

2. 特許請求の範囲

テトラカルポン酸二無水物とジアミンから 得られるポリイミドを構成要素とするポリイ 下記の構造式し:

で表されるジェミン若しくはぞれを含むジェ ンからのポリイミド、又はその混合物であるこ とを特徴とするポリイミド系光導波路

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は光導波路に関し、特に耐熱性に優れ たプラスチック系光導波路に関する。

[従来の技術]

低損失光ファイパの開発による光通信システ ムの実用化に伴い、種々の光通信用部品の開発 が望まれている。またこれら光部品を高密度に 実装する光配線技術、特に光導波路技術の確立 が望まれている。

一般に、光導波路には、①光損失が小さい、 ②製造が容易、③コアとクラッドの屈折率 差を 制御できる、④耐熱性に優れている、等の条件 が要求される。

低損失な光導波路としては石英系が主に検討 されている。光ファイバで実証済みのように石 英は光透過性が極めて良好であるため導波路と した場合も被長 L. 3 μm において 0. 1 dB/cm 以 下の低損失化が達成されている。しかしその光 導波路作製に長時間を必要とする、作製時に高 温が必要である、大面度化が困難であるなど製 造上の問題点がある。これに対してポリメチル メタクリレート (PMMA) などのプラスチッ ク系光導波路は低い程度で成形が可能であり、 低価格が期待できるが耐熱性に劣る、是彼長で 十分な低損失化が達成されていない、などの欠 点がある。

[発明が解決しようとする課題]

従来の技術で示したように石英系光導波路、 プラスチック系光導波路とも問題点があり、現 在のところ光導波路に要求される上記4点の条件を満足する光導波路は得られていない。

本発明は、屈折率差を自由にコントロールでき、製造が容易でしかも耐熱性が良好な低損失 光導波路を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明を低鋭すれば、本発明はポリイミド系 光導波路に関する発明であって、テトラカルポ ン酸二無水物とジアミンから得られるポリイミ ドを構成要素とするポリイミド系光導波路にお いて、該ポリイミドが、下記の構造式 I:

合成して適用性を検討した結果、以下に示すファ 選用性を検討した結果、以下に示すが 形成できることを見出した。 すなわちら みんれい がいない 酸二 無水物と ジアミンから得られれる リイミドにおいて、前記の構造式 1 で表さられる ジアミン若しくはそれを含むジアミンからのポリイミド又はその複合物を光導波路の構成要素 とすることが必要である。

 で扱されるジアミン若しくはそれを含むジアミンからのポリイミド、又はその混合物であることを特徴とする。

本発明においてはプラスチック中でも最も高 い耐熱性を有するポリイミドを光導波路のコア 屬、クラッド層のいずれか又は両方に用いるこ とを特徴とする。ポリイミドの耐熱温度は300 **で以上であり、電子材料として重要な特性であ** るハンダ耐熱性は十分に保持している。更にス ピンコート法により、容易に大面積導波路が作 製できるという利点を持ち、導波路の低価格化 が可能である。またポリイミド導波路の作製温 度は通常400 に以下であるため、石英、シリ コーン以外にポリイミドなど既に意気配線基板 として使用されている汎用の基板上にも作製で きるという利点を有している。一方既に上市さ れているポリイミドは吸湿性が高く、使用時に 屈折事が変化すること、材料吸収による光損失 が大きいことなどの欠点がある。本発明者らは 光導波路の適用を目指して穏々のポリイミドを

メリット酸のベンゼン退にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物であるトリフルオロメチルとロメリット酸二無水物、1.4-ジ(ベンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物、ヘブタフルオロビロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号明細書に記載されている。

また式 I で表されるジアミン以外のジアミンとしては、3、3′-ジメチル-4、4′-ジアミノーローテルフェニル等が挙げられる。式 I で表される2、2′-(ピストリフルオロメチル)-4、4′-ジアミノピフェニルの製造方法は、例えば日本化学会誌、第1972巻、第3号、第675~676頁(1972)に記録されている。

本発明に使用するポリイミドの前駆体であるポリアミック酸の製造方法は、通常のポリアミ

ック酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN ーメチル・2 - ピロリドン、N・N・ジメチル アセトブミド、N・N・ジメチルムアミド などの極性有機を集たったが、本発明に おいてはグアミンを方がかりではなる。 物共単一化合物で用いるがかりではなりで のジアミン、テトラカルポン酸ニ紙水物を で のジアミンのモル数の合計と 単一のテトラカルポン酸コ が 谷して

次に得られたポリアミック酸のイミド化によるポリイミドの合成であるが、通常のポリイミドの合成であるが、通常のポリイミドの合成法が使用できる。本発明においては、単一のポリアミック酸のイミド化のほか、複数のポリアミック酸を混合した状態でのイミド化を行い、ポリイミドの混合体も得ている。

本発明の光導波路の構造は、一般に製造されているすべての光導波路と同様でよく、例えばファイバ型、平面型、リッジ型、レンズ型、埋

め込み型等がある。 光導波路のコア材とクラッド材の選択は、光の波長、使用用途に適した屈 析率の差になるようにすればよい。

リッジ型の製造方法について第1回を参照し つつ説明する。すなわち第1図は本発明による リッジ型光導波路の作製方法の一例を示す工程。 図であって、符号1は基板、2は下部クラッド 層、3はコア窟、4はアルミニウム層、5はレ ジスト層を意味する。シリコン等の基板1の上 に本発明の構成要素であるポリイミドが形成可 能なポリアミック酸を所定の厚さに塗布し、加 熱することにより下部クラッド層2を得る。次 いで下部クラッド置2の上に下部クラッド層よ りも屈折率の大きい本発明の構成要素であるポ リイミドが形成可能なポリアミック酸を所定の 厚さに塗布し、加熱することによりコア騒3を 得る。次に蒸着によりアルミニウム層4をつけ た後レジスト塗布、プリベーク、露光、現像、 アフターペークを行い、パターニングされたレ ジスト雇うを得る。アルミニウムをウェットニ

ッチングにより除去した後、ボリイミドをドライエッチングにより除去する。 最後に残った アルミニウム層 4 をウェットエッチングで除去し、光導波路を得る。 このようにして下部クラッド 暦、コア層が本発明の構成要素であるボリイミド、上部クラッド暦が空気層のリッジ型光導波路が振られる。

また第2図に示したように第1図のリッ本発明 光導改降にコア層よりも屈折率の小さされると明の の構成要素であるポリイミドで構成される名の ッド層をを形成することにより、下部の 構成要素であるポリイミドの埋め込み型 構成要素であるポリイミドの埋め込み型 路が得られる。すなわち第2図は、埋め込み型 光導改路の一例の断面図であり、符号1~3は 第1図と同様、6は上部クラッド層を意味する。 (実施例)

以下、いくつかの実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。なお種々のポリイミドの組合せにより、また光導波路構造により数限りな

い本発明のポリイミド系光導波路が得られることは明らかであり、本発明はこれらの実施例の みに限定されるものではない。

本実施例に用いたポリイミド及びその混合物の熱分解温度、屈折率を表1に示す。 なお熱分解温度は窒素気流下10セ/分の速度で昇温した時の10×t% 重量減少時の温度で示した。 屈折率はアッペ型屈折率計を用いて、20セにおける被長589nmでの屈折率で示した。 なお号16~15はポリイミド共産合体、番号16~20はポリイミド混合物である。

# 9	被無水物	ダナミン	無分解基度 亡(10%暗)	展長率
事号!	ピロノリット仮二類水物		610	L 567
海 号 2	3.3′ .4.1′-ピフェエルテト ラカルボン酸二塩水物		602	1, 663
署号1	3.3'、4.4'-ペンゾフェノン ナトラカルボン輸二無水物	2.2'-61(17740	585	1, 672
書号も	2.2-ビス (1. (-ツЫ科27:二4) - ペイクションカログレ 二級水物	#1)-1, ('-91U	569	1.551
春号 5	トリフルオロメチルピロノリット製二原水等	₹7±±4	584	1. 692
#9 B	1.4-ジ(トリフルオロノテル)ピロノリット設二級水物		458	1, 503
番号 7	音号(の種類水物 10mcis 書号(の観想水物 90mcis		529	1. 555
排号 B	番号1の観频水物 20mg 1% 番号4の観频水物 80mg 1%		542	L 560
書号 8	書号1の関策水物 30mg (紫 書号4の観測水物 70mg (紫		544	L 555
寄号 10	滑号1の触集水物 40mo15 番号4の観景水物 60mo15		\$45	1, 570
# 9 11	番号1の股票水物 50mois 番号4の販売水物 50mois		541	1, 578
丰号 12	番号1の設無水物 60moi% 番号4の観無水物 40moi%		\$51	L \$83
#号13	書号1の数領水物 70soi% 書号4の数層水物 30moi%		\$57	L, 594
番号14	番号 の設策水物 50me i X 番号 の設策水物 20me i X		557	1, 505
番号は	番号1の破無水物 90mol% 番号4の破無水物 10mol%		598	1. 625

書 号 メリイミド組合物		製造機能機	恩折擊
		C (10%M)	
# \$16	最終1の本4451 34M2	546	L 572
4 410	報号4の49イミド 6 6 MS	340	
等 号17	着号1のボタイミと 50m以	561	t. S85
441	着引ものギザイミド 50mg		
番号18	最出了のもよくらん。 88年代	569	1. 612
₩ 1710	春日への名は七さて 14年代		
當号19	毎号しのギリイミア 75 wiS	588	1.021
₩.212	番号4のポライミア 2.5 wiS		
# 49 20	番号しのポリイミア & C vtぶ	598	1, 628
842	番号4のポリイミド、 2 Q wtS		1, 025

このように本実施例で用いたポリイミド及び その組成物は屈折率が1.49から1.65の間に 細かく存在するため、これらを用いたコアとク ラッドの屈折率差を自由に制御できる。また熱 分解温度はすべて500℃以上と高く、ハンダ にも十分に耐えるだけの耐熱性を有している。

表1に示したポリイミド及びその混合物を用 いて作製した光導波路の実施例を示す。なお光 伝搬損失は作製した光導波路に波長 Q. 6 3 μm、 0.85 μ m 及び1.3 μ m の光を通してストリー ク光散乱法又はカットバック法で測定した。 実施例1

表面が酸化シリコン層である直径3インチの シリコンウェファに表1の番号1のポリイミド の前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセ トアミド10wt% 容液を加熱後の膜厚が10 μα になるようにスピンコート法により生布し た後最高温度350℃で熱処理をした。このよ うにして下部クラッド層が酸化シリコン層、コ **丁屋が表しの姿号しのポリイミド、上部クラッ**

ド層が空気層の最も単純な平面型光導波路が得 られた。この光導波路に波長 0.63 μ ε の光を 通してストリーク光散乱法で光伝搬損失を規定 した結果、0.85dB/cm であった。

実施例2~20

実施例1において使用した安1の署号1のポ リイミドの前塵体であるポリアミック酸のジメ チルアセトアミド1 G wt% 容被の代りに表1の 署号2~20から選ばれたポリイミド及びその **花合物の前駆体であるポリアミック酸のジメチ** ルアセトアミド10wt% 容被を用いて実施例し と同様の方法で、下部クラッド層が酸化シリコ ン磨、コア層が表しの番号で~20から返ばれ たポリイミド、上部クラッド層が空気層の最も 単純な平面型光導波路を掛た。この光導波路に 波長 0. 6 3 μm の光を通してストリータ光散乱 法で光伝搬損失を固定した。結果を表2に示す。

表 2 平価型光準波路の光伝譜頭矢(接長 0.63 μm)

				10000	49 6 49 6-X
支援例	導放局構造	下部ナラッド	37		損失 (d\$/cm)
実施例し	平低型	510.	*91	空気	0, 85
美海們 2	平面型	SiO.	套号2	型無	0.80
突進例 3	平面型	SiQ,	293	宝斯	0.82
実施例4	平面型	\$iQ,	書号4	望為	0.50
実施例 5	平面室	sio,	世号 5	空気	0, 65
支施例 6	平田型	SiO.	₩号 6	空気	0.63
実施例7	平面型	SiO,	参号?	空気	0.53
実施例8	平面型	şia,	等号 8	空気	0.56
支護例 9	平面曼	SiO.	被号9	主気	0.60
支施务10	平正型	SiO ₂	至号10	92%	0,63
実施的11	平面型	SiO,	等 号11	双空	0.67
実施例12	华巫委	SiQ.	等号12	空気	0.73
契施例13	平面型	SiO.	#513	空気	0.76
突厥例14	平面型	SiO.	#914	空丸	0.79
实施例15	平面型	SiO.	#515	95%	0, 82
支连例16	平面型	SiQ.	#915	空気	0.59
突旋例17	平面型	SiO,	番号17	空気	0. 57
突旋例18	本型面	sio,	参号18	空気	0.67
更新例19	平面型	\$i0.	容号19	2.55	0.73
実施例20	平面型	SiO ₂	#号20	空気	0. 50

実施例22~40

実施例21において下部クラッド届として使用した表1の番号15のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセトアミド10wt% 溶液の代りに表1の番号8~14から選ばれたポリイミドの前駆体であるポリアミッ

实施例21

表面が酸化シリコン層である変圧3インチの シリコンウェファに去1の番号15のポリイミ ドの前駆体であるポリアミック酸のジメチルア セトアミド10 wt% 容被を加熱後の膜厚が30 μα になるようにスピンコート法により堕布し た。この途膜を最高温度350℃で熱処理をし て下部クラッド層を形成した。引続いてこの下 部クラッド層上に表1の番号1のポリイミドの 前駆体であるポリアミック酸のジメチルアセト アミド10 ut% 容液を加熱後の膜厚が10 μm になるようにスピンコート法により堕布した。 この塗膜を最高温度350℃で熱処理をしてコ ア暦を形成した。次に電子ピーム蒸着機により、 アルミニウムを 0.3 μm つけた後レジスト加工 を行った。まず通常のポジ型レジストをスピン コート法により塗布した後約95℃でプリベー クを行った。次に破幅10μπ 、長さ60 m の パターン形成用マスクを通して超高圧水銀ラン プを用いて乗外線を照射した後ポジ型レジスト

表3 9 〒ジ型光導液路の光伝装振矢(彼兵 0.85 μα)

突旋例	华放照保险	下部クラッド	27	上島クラッド	损失(43/04)
夹连 例21	リッグ型	登号15	番号!	空気	0, 10
更施例22	リッグ製	都 号 1 4	書号1	交交	0, 10,
実施例23	タッグ型	番号(3	港号)	里無	Q. T1
英胞例24	タッグ型	老 号12	番号1	空無	0.71
寅延興25	サッジ室	番号し1	番号 i	空気	0.70
吳施供26	リッツ製	#号1 C	#9 L	空気	0,72
实施例27	9,50	2913	等 号14	25	0, 65
变施例28	タッジ室	番号12	報告14	空気	0. 65
実施例29	リッグ型	2 号11	提号 14	空気	0,66
突施例30	リッジ型	2910	景号14	空気	0,67
突旋門31	タッグ型	25 g	#914	空気	0. 67
更美円32	リッグ型	#91	₩ 9 14	空気	0, 66
東海州33	リッグ型	#912	着付13	空気	0.63
突施例30	タッグ豆	2511	番号1.1	空気	0.64
更美円35	リッグ型	8号10	装号11	交叉	0.63
天施例36	ファジ型	39 2	番号13	空気	0.64
安英男37	リッジ型	春号11	番号12	空気	0.60
灾族例38	リッグ型	#910	番号12	定気	0,60
灵施例39	リッグ型	#90	番号12	空気	0.61
実施例40	リッグ型	291	香号!2	空気	0.61

実施例41~80

実施例21~40において作製したりのがます。 いて作製 になり ラッポック 砂酸の の 膜に である が り か を を か か 後 の 膜に で ある が り か 後 か を か か か り 処 に で よっか か り 処 に で よっか か り 処 に で よっか が り 処 に で よっか が り 処 に で よっか が り 処 に で まっか が り 処 だ に で まっか が り 処 に で まっか が り 処 が 様 で あった 。 な な 後 後 失 を 例 定 で あった。 と 後 後 失 を 例 な し た な な の か な た と か の 光 に で ま た 実 施 例 4 1 0 1 48/ca で あった。

基 4 埋め込み型光導液路の光伝線機夫(液長 0.8 S μ e)

実施例	等被獲得遊	下部クラッド	37	上郎クラッド	損失 (dB/cm)
実施例(1	埋め込み型	#号i5	番号1	#915	Q. 15
安美們42	埋め込み型	2914	等号1	参号14	Q. 15
更美例43	規約込み型	事号13	番号1	番号(3	0.16
実施例(4	埋め込み型	番号12	排号 1	等号12	0.16
更美男(5	埋め込み型	#911	基号1	春号 1	0, 17
実施例 佔	埋め込み塩	29:0	等 号1	排号 I 0	Q. 17
更差例(7	埋め込み収	# 号 3	番号14	番号13	Q 12
突毙例(8	埋め込み型	番号12	書号14	番号12	Q. 12
突延到(9	増め込み型	番号 1 1	番号しも	参与11	Q. 12
突旋例50	埋め込み登	番号15	番号14	装号10	0, 13
実施例51	埋め込み型	番号 9	装号14	装号 9	0.14
災業例52	埋め込み登	#91	#号14	書号 8	0.14
更美例53	埋め込み型	番号12	番号18	番号12	0.11
更施例54	埋め込み型	番号1.1	#号13	を 明日 1	0.11
実施到55	埋め込み型	2010	番号1.3	特号I 0	0, 10
更施例56	埋め込み型	書号9	#911	490	0,11
更施供57	埋め込み型	#511	#912	番号(0.10
実施術58	理め込み登	200 1 C	看号! 1	番号18	0.11
更施例59	境め込み型	#99	#912	#99	0.11
更施例60	埋め込み型	#41	B 12	書号 8	0.11

[発明の効果]

本発明によれば従来の石英系光導波路、ブラスチック系光導波路で得られていない屈折率差を自由にコントロールでき、製造が容易でしかも耐熱性が良好な低損失光導波路を提供することができる。

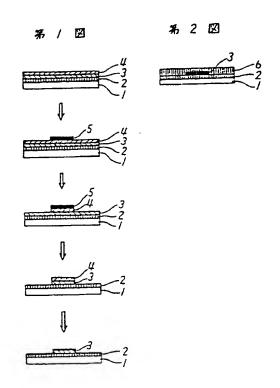
4.図面の簡単な説明

第1図は本発明によるリッジ型光導波路の作 製方法の一例を示す工程図、第2図は埋め込み 型光導波路の一例の新面図である。

1 : 基板、2 : 下部クラッド層、3 : コア層、4 : アルミニウム層、5 : レジスト層、6 : 上部クラッド層

特許出額人 日本電信電話株式会社

同. 吉嶺 桂



第1頁の続き @発 明 者 安 藤 慎 治 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式 会社内 @発 明 者 佐 々 木 重 邦 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式 会社内